



整理番号=P 1 1 0 7 2 1 - 0 3 提出日 平成 1 1 年 7 月 2 1 日  
特願平11-205838 頁: 1/ 1

【書類名】 特許願  
【整理番号】 P110721-03  
【提出日】 平成11年 7月21日  
【あて先】 特許庁長官殿  
【国際特許分類】 D01F 6/92  
【発明者】



【住所又は居所】 大阪市北区梅田 1 丁目 2 番 2 号 カネボウ合繊株式会社  
内

【氏名】 吉田 広治

【発明者】

【住所又は居所】 山口県防府市鐘紡町 4 番 1 号 カネボウ合繊株式会社内

【氏名】 梶山 宏史

【特許出願人】

【識別番号】 000000952

【氏名又は名称】 鐘紡株式会社

【代表者】 帆足 隆

【電話番号】 03-5446-3575

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 010205

【納付金額】 21,000円

仲 岡代

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

吉 田



【書類名】 明細書

【発明の名称】 ポリ乳酸組成物ステープル・ファイバーとその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 主としてポリ乳酸組成物からなる繊維であって、原料となるポリ乳酸組成物が、L 体が 9 5 % 以上であり、相対粘度が 2. 7 ～ 3. 9 であり、モノマー量が 0. 5 重量 % 以下であり、S n（錫）の含有量が 3 0 p p m 以下であり、直鎖状のポリ乳酸組成物であることを特徴とするステープル・ファイバー。

【請求項 2】 主としてポリ乳酸組成物からなる繊維であって、原料となるポリ乳酸組成物が、L 体が 9 5 % 以上であり、重量平均分子量 M<sub>w</sub> : 1 2 万 ～ 2. 2 万、数平均分子量 M<sub>n</sub> : 6 万 ～ 1 1 万であり、モノマー量が 0. 5 重量 % 以下であり、S n（錫）の含有量が 3 0 p p m 以下であり、直鎖状のポリ乳酸組成物であることを特徴とするステープル・ファイバー。

【請求項 3】 主としてポリ乳酸組成物からなるステープル・ファイバーであって、引張強度が 3. 0 g / d 以上、伸度が 8 0 % 以下、1 2 0 ℃における熱収縮率が 5. 0 % 以下、捲縮数が 4 ～ 1 8 ケ / 2 5 mm であることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載のステープル・ファイバー。

【請求項 4】 請求項 3 に記載のステープル・ファイバーを製造するに際して、請求項 1 又は 2 に記載のポリ乳酸組成物を用い、6 0 0 m / m i n. ～ 1 2 0 0 m / m i n. で紡糸した後、3. 0 ～ 5. 0 倍に延伸し、1 1 0 ～ 1 5 0 ℃で熱処理する事を特徴とするポリ乳酸ステープル・ファイバーの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は、主としてポリ乳酸組成物からなるステープル・ファイバー及びその製造方法に関するものである。

【0 0 0 2】

【従来の技術】

従来、ポリ乳酸組成物よりなるステープル・ファイバー並びにその製造する方

法は開示されているが、研究レベルでの技術が多く、工業的に生産するための条件については、ほとんど明らかにされていなかった。

#### 【0003】

しかしながら、例えばポリ乳酸組成物からなる繊維、中でもステープル・ファイバーの場合、原料となるポリ乳酸のL体の検討、ポリマー重合度の規定、モノマー量、触媒、分子構造など、更には、ステープル・ファイバーについての熱収縮特性等は、実生産や実用上、極めて重要なファクターとなる。

#### 【0004】

特開平6-212511や特開平7-11515には、各々メルト・フロー・レート（MFR）8のポリ-L-乳酸の簡単な紡糸・延伸方法、脂肪族ポリエステル熔融紡糸時のポリマーの粘度特性が示されているものの、上述のような、実際の生産現場において必要とされる諸条件は殆ど明らかにされていなかったため、実用に耐えるポリ乳酸ステープル・ファイバーを得ることは、事実上不可能であるというのが現状であった。

#### 【0005】

##### 【発明が解決しようとする課題】

本発明は、特定の物性のポリ乳酸組成物を用いることにより、生産性に優れかつ実用に供することのできるポリ乳酸組成物ステープル・ファイバーを提供するものであり、さらに詳しくは良好な熱収縮特性、引張強度、捲縮特性を有しなおかつ加工安定性を有するポリ乳酸組成物ステープル・ファイバーとその製造方法を提供するものである。

#### 【0006】

##### 【課題を解決するための手段】

本発明は上記の課題を解決するものであり、主としてポリ乳酸組成物からなる繊維であって、原料となるポリ乳酸組成物が、L体が95%以上であり、相対粘度が2.7～3.9であり、モノマー量が0.5重量%以下であり、Sn（錫）の含有量が30ppm以下であり、直鎖状のポリ乳酸組成物であるステープル・ファイバー、または、主としてポリ乳酸組成物からなる繊維であって、原料となるポリ乳酸組成物が、L体が95%以上であり、重量平均分子量Mw：12万～

22万、数平均分子量 $M_n$ : 6万~11万であり、モノマー量が0.5重量%以下であり、Sn(錫)の含有量が30ppm以下であり、直鎖状のポリ乳酸組成物であるステープル・ファイバー、主としてポリ乳酸組成物ステープル・ファイバーであって、引張強度が3.0g/d以上、伸度が80%以下、120℃における熱収縮率が5.0%以下、捲縮数が4~18ヶ/25mmである上記ステープル・ファイバー、並びに上記ポリ乳酸組成物を用い、600m/min.~1200m/min.で紡糸した後、3.0~5.0倍に延伸し、110~150℃で熱処理することを特徴とするこれらのステープル・ファイバーの製造方法によって達成されるものである。

【0007】

以下、本発明について詳細に説明する。本発明におけるポリ乳酸組成物はL-乳酸、D-乳酸あるいは乳酸の2量体であるL-ラクチドやD-ラクチドあるいはメゾラクチドを原料とするものであるが、L-体の比率が95%以上のものであることが肝要であるが、98%以上であることが好ましい。。これはD-体の比率が増加すると非晶構造となり、紡糸・延伸で配向結晶が進まず得られる繊維の物性が劣るためである。特に、引張強度が著しく低下し、一方熱収縮率が大きくなり実用上使用することは不可能だからである。

【0008】

本発明におけるポリ乳酸組成物は、その相対粘度( $\eta_{rel}$ )が2.7~3.9である。この範囲より低いとポリマーの耐熱性が悪くなり十分な引張強度を得ることができず、逆に高くなると紡糸温度を上げる必要があり紡糸時の熱劣化が大きいからである。好ましい下限は2.9である。また、好ましい上限は3.6である。

【0009】

紡糸における相対粘度の低下率は、低いものほど良く、7%以下であることが好ましい。7%以下の場合、紡糸時のポリマーの分解がほとんどなく紡糸時の糸切れ等の発生もないため、紡糸性が良く延伸工程での引張強度も大きくすることができるからである。

【0010】

本発明におけるポリ乳酸組成物は、その重量平均分子量 $M_w$ が好ましくは12万～22万であり、数平均分子量 $M_n$ が好ましくは6万～11万である。分子量がこの範囲にあると優れた紡糸性、十分な引張強度を得ることができるが、この範囲外であると分子量の低下が大きくなり目標とする引張強度が得られないからである。

#### 【0011】

本発明におけるポリ乳酸組成物は、モノマーの含有量が0.5重量%以下、好ましくは0.3重量%以下、さらに好ましくは0.2重量%以下である。本発明に言うモノマーとは後述するGPC分析により算出される分子量1000以下の成分である。モノマーが0.5%重量%を超えると操業性が著しく低下する。これは、モノマー成分が熱により分解するためポリ乳酸組成物の耐熱性を低下させるからであると考えられる。

#### 【0012】

ポリ乳酸組成物中のモノマーを少なくするためには、重合反応完了間際に反応槽を真空吸引して未反応のモノマーを取り除く、または重合チップを適当な液体で洗浄する、または固相重合を行うなどの方法がある。

#### 【0013】

本発明におけるポリ乳酸組成物は、ポリマー中のSn（錫）の含有量が30ppm以下であることが必要であり、好ましくは20ppm以下である。Sn系の触媒はポリ乳酸組成物の重合触媒として使用されるが、30ppmを超えると紡糸時に解重合が起きてしまい口金濾過圧が短時間で上昇し紡糸操業性を著しく低下させるからである。

#### 【0014】

Sn（錫）の含有量を少なくするためには、重合時に使用する量を少なくしたりチップを適当な液体で洗浄すれば良い。

#### 【0015】

本発明におけるポリ乳酸組成物は、直鎖状のポリマー構造を有することが肝要である。すなわち、分岐構造をほとんど持たないものである。従来の提案では、溶融粘度や重合度を改良する目的でポリ乳酸組成物を重合する際に少量の分岐剤

を添加することが行われてきた。しかしながら、ポリ乳酸組成物の分岐構造は通常の合成繊維例えばポリエステル繊維などに比べてはるかに紡糸操業性にマイナスに作用することが本発明者等によって確認された。すなわち、分岐構造がわずかでも存在するポリ乳酸組成物は、紡糸時の操業性が悪く分岐構造のないものに比べると引張強度が弱いという問題点がある。

【0016】

分岐構造を排する為には、ポリマーの原料に分岐構造を生成させるもの、3価、4価のアルコールやカルボン酸等を一切利用しないのが良いが、何らかの別の理由でこれらの構造を持つ成分を使用する場合であっても、紡糸操業性に影響を及ぼさない必要最小限度の量にとどめることが肝要である。

【0017】

本発明に用いられるポリ乳酸は、ポリマー重量の5%減少温度であるTG(5%)が、300℃以上であることが好ましい。TG(5%)が高温である程、繊維製造、繊維加工における熱劣化が防止できるからである。

【0018】

本発明のポリ乳酸ステープル・ファイバーには、ポリ乳酸以外の他の一般的な樹脂成分も原料として用いることができるが、生分解性を有するステープル・ファイバーの場合、脂肪族ポリエステル等の生分解性を有する樹脂原料であることが好ましい。

【0019】

本発明のポリ乳酸組成物ステープル・ファイバーは上記のポリ乳酸組成物ポリマーを従来公知の方法で熔融紡糸した後、以下に示す条件で延伸した後、機械的に捲縮加工し、熱処理し、切断することにより製造することができる。

【0020】

熔融紡糸の温度は、215～250℃とすることが好ましい。215℃以上では熔融押出しが容易であり、250℃以下であると分解が著しく抑制され、高強度のステープル・ファイバーを得ることができる。

【0021】

熔融紡糸した糸条は、一定の配向結晶化を形成するために冷却し、600～1

200m/min. の速度で未延伸糸としてケンスに収納される。600m/min未満であると糸条の張力が不足し引取が困難になり、1200m/min. を超えると高紡速のためケンスへの収納が難しい。好ましくは900~1100m/min. がよい。

#### 【0022】

未延伸糸は、延伸温度50~98℃、延伸倍率3.0~5.0、好ましくは、3.5~4.5で1段または2段以上で延伸される。延伸倍率が3.0未満であると伸度が大きくなり実用的でない。延伸倍率が5.0を超えると伸度が小さくなり機械的負荷が増加するとともに延伸での生産性が減少する。

延伸倍率は、紡糸速度と目的とするステープル・ファイバーの要求性能により異なり3.0g/d以上の引張強度と80%以下の伸度とを有する繊維が得られるように設定される。

#### 【0023】

熱処理は、捲縮加工の前に行って良いし、後でも良い。120℃における熱収縮率を5.0%以下にするためには、熱処理温度は110~150℃とする。好ましくは、120~140℃である。

#### 【0024】

本発明のポリ乳酸組成物ステープル・ファイバーの120℃における熱収縮率は5.0%以下であることが好ましく、更に好ましくは3.0%以下である。120℃における熱収縮率が5.0%以下であると、紡績工程により紡績糸とし繊維編物に加工した場合、熱加工時での布の収縮や染色時での収縮が発生しにくく、風合いの変化が抑えられるため、実用に適したものとなる。また、乾式または湿式工程を経て短繊維不織布などに使用する場合、熱成形温度に拘わらず使用することができる。

#### 【0025】

本発明のポリ乳酸組成物ステープル・ファイバーの引張強度は3.0g/d以上が好ましく、更に好ましくは4.0g/d以上である。引張強度が3.0g/d以上であると、加工工程でトラブル発生が無く、最終製品の強度も十分で実用上のトラブルが発生しにくいため好ましい。

【0026】

また伸度は、実用面から、80%以下が好ましく、更に好ましくは60%以下である。

【0027】

本発明のポリ乳酸組成物ステープル・ファイバーの捲縮数は4～18ケ/25mmであることが好ましく、更に好ましくは、6～15ケ/25mmである。捲縮数が4ケ/25mm以上であると、カード工程で未開繊部が発生し難く、また、捲縮数が18ケ/25mm以下であると、ネップの発生が抑制されるからである。

【0028】

スタッフィングボックス法によって捲縮を付与する場合クリンパーに入る前のトウを40～100℃に予熱した後、ニップ圧2.0～4.0kg/cm<sup>2</sup>、押込圧0.3～1.0kg/cm<sup>2</sup>のクリンパーに通すことによって、上述の捲縮数を達成することができる。

【0029】

捲縮加工前後での熱処理は、目標とする熱収縮率を5.0%以下とするために120～140℃で処理する。

【0030】

油剤付与は、乾燥前または乾燥後に行い、最後にカッターでステープル・ファイバーとする。このようにして得られるステープル・ファイバーは、生産性に優れかつ実用性に供することのできる良好な熱収縮特性、引張強度、捲縮特性とを有しなおかつ加工安定性を有する。

【0031】

尚、通常ステープル・ファイバーの単糸繊度は、0.5d～20dである。

【0032】

本発明のステープル・ファイバーは、従来公知の紡績工程により織編物に加工するか、あるいは乾式または湿式工程を経て短繊維不織布として使用される。

【0033】

【実施例】



次に、本発明を実施例により具体的に説明する。ポリマー物性の分析方法と繊維物性の測定方法などを紹介する。

#### 【0034】

##### <分子量とモノマー量>

試料を10mg/mLの濃度になるようにクロロホルムに溶かした。クロロホルムを溶媒としてGPC分析を行い、Mw, Mnを測定した。検出器はRIを用い、分子量の標準物質としてポリスチレンを用いた。

又、分子量1000以下の成分の割合からポリマー中のモノマー量（重量%）を算出した。

#### 【0035】

##### <相対粘度 $\eta_{rel}$ >

フェノール/テトラクロロエタン=60/40（重量比）の混合溶媒に試料を1g/dLの濃度になるように溶解し、20℃でウペローデ粘度管を用いて相対粘度を測定した。

#### 【0036】

##### <Sn含有量 (ppm)>

0.5gの試料を硫酸/硝酸により湿式灰化した。これを水で希釈して50mL溶液とし、ICP発光分析法により測定した。

#### 【0037】

##### <熱安定性>

セイコー電子製のTG/DTA 220Uを使用して、ポリマーの重量が5%減少した温度をTG（5%）として測定した。

#### 【0038】

##### <引張強度の測定>

島津製作所引張試験機を用い、試料長20mm、引張速度20mm/min.で引張試験を行い破断強度を引張強度（g/d）とし、破断伸度を伸度（%）とした。

#### 【0039】

##### <熱収縮率の測定>

25mmの試料に初期荷重2mg/dをかけて初期長さ(初期試料長)を測り、熱風乾燥機で120℃×15分処理後の長さ(収縮後の試料長)を測り、次式により熱収縮率を求めた。

$$\text{熱収縮率}(\%) = (\text{初期試料長} - \text{収縮後の試料長}) / \text{初期試料長} \times 100$$

【0040】

#### <紡糸時粘度低下率>

紡糸ノズルから出てきた糸条の相対粘度( $\eta_{rel}$ )を測定し次式により求めた。本実施例における溶融ポリマーの滞留時間は約5分である。

$$\text{紡糸時粘度低下率}(\%) = (\text{ポリマーの相対粘度} - \text{糸条の相対粘度}) / \text{ポリマーの相対粘度} \times 100$$

【0041】

#### 実施例1

L-ラクチド98.7%、D-ラクチド1.3%の仕込み比で、オクチル酸スズを重合触媒として定法によりポリ乳酸を重合した。得られたポリマーは、相対粘度3.02、分子量 $M_w$ 14.6×10<sup>4</sup>、分子量 $M_n$ 7.2×10<sup>4</sup>、モノマー量0.27重量%、Sn含有量18ppmであり、熱安定性TG(5%)は318℃であった。

【0042】

上記ポリマーを、紡糸温度230℃で、直径0.27mmの、紡糸孔を1420個有する紡糸口金から、吐出量715g/min.、紡糸速度1050m/min.で溶融紡糸し空気を環状に吹き付けて冷却した後、未延伸糸としてケンスに引き取った。紡糸時粘度低下率は3%であり、糸切れは、0.73回/トンであった。

【0043】

この未延伸糸を40℃で予熱後、85℃で3.96倍に延伸し、緊張下において110℃で熱処理した。延伸時のローラー巻きは、0.24回/トンで良好であった。

【0044】

次に、この延伸トウをスチームにより85℃に加熱しながらクリンパー(ニッ

プ圧 2.5 Kg/cm<sup>2</sup>、スタッフィング圧 0.5 Kg/cm<sup>2</sup>) に導入して捲縮を付与した。捲縮トウは、130℃の熱風処理機で乾燥・熱処理を行ない、油剤付与後、長さ 38mm にカットし 1 d のステープル・ファイバーを得た。得られたステープル・ファイバーは、120℃における熱収縮率が 2.7%、引張強度が 4.5 g/d 以上、伸度が 45.4%、捲縮数が 10.6 ケ/25mm であった。このステープル・ファイバーの紡績性は良好であり、紡績糸の熱特性・強力も満足のいくものであった。このステープル・ファイバーは主として綿混用として使用される。

## 【0045】

## 比較例 1

L-ラクチド 99.0%、D-ラクチド 1.0% の仕込み比で、架橋剤としてトリメリット酸を 0.1 モル% 加え、オクチル酸スズを重合触媒として定法によりポリ乳酸を重合した。

## 【0046】

得られたポリマーは、相対粘度 3.04、分子量  $M_w$   $14.8 \times 10^4$ 、分子量  $M_n$   $7.6 \times 10^4$ 、モノマー量 0.26 重量%、Sn 含有量 19 ppm であり、熱安定性 TG (5%) は 315℃ であった。

## 【0047】

上記ポリマーを、実施例 1 と同じ条件で未延伸糸を取った。紡糸時粘度低下率は 6% であったが、糸切れは、2.43 回/トンであり紡糸性は良くなかった。

## 【0048】

また、この未延伸糸を実施例 1 と同じ条件で延伸した。延伸時のローラー巻きは、1.21 回/トンで不調であった。

## 【0049】

## 実施例 2

L-ラクチド 97.8%、D-ラクチド 2.2% の仕込み比で、オクチル酸スズを重合触媒として定法によりポリ乳酸を重合した。得られたポリマーは、相対粘度 2.93、分子量  $M_w$   $12.5 \times 10^4$ 、分子量  $M_n$   $6.6 \times 10^4$ 、モノマー量 0.26 重量%、Sn 含有量 26 ppm であり、熱安定性 TG (5%) は 3

17℃であった。

【0050】

上記ポリマーを、紡糸温度230℃で、直径0.40mmの紡糸孔を820個有する紡糸口金から吐出量800g/min.、紡糸速度950m/min.で熔融紡糸し、空気を環状に吹き付けて冷却した後、未延伸糸としてケンスに引き取った。紡糸時粘度低下率は5%であり、糸切れは、0.22回/トンであった。

【0051】

この未延伸糸を40℃で予熱後、82℃で3.74倍に延伸した。延伸時のローラー巻きは、0.0回/トンで良好であった。

【0052】

次に、この延伸トウをスチームにより85℃に加熱しながらクリンパー（ニップ圧2.8Kg/cm<sup>2</sup>、スタッフィング圧0.6Kg/cm<sup>2</sup>）に導入して捲縮を付与した。

【0053】

捲縮トウは、135℃の熱風処理機で乾燥・熱処理を行ない、油剤付与後、長さ51/76mmバイアスmmにカットし、3.0dのステープル・ファイバーを得た。得られたステープル・ファイバーは、120℃における熱収縮率が1.7%、引張強度が3.4g/d以上、伸度が58.4%、捲縮数が10.9ヶ/25mmであった。

【0054】

このステープル・ファイバーをウール混用として紡績した。紡績糸の熱特性・強さも満足のいくものであり、染色温度もポリエステル並みとすることができた。

【0055】

また、このステープル・ファイバーはカーディングし、ニードルパンチ・熱処理して不織布の原料として使用することもできる。

【0056】

実施例3

L-ラクチド 96.8%、D-ラクチド 3.2% を原料、オクチル酸スズを重合触媒として定法によりポリ乳酸を重合した。

得られたポリマーは、相対粘度 2.96、分子量  $M_w$   $13.8 \times 10^4$ 、分子量  $M_n$   $6.8 \times 10^4$ 、モノマー量 0.47 重量%、Sn 含有量 19 ppm であり、熱安定性 TG (5%) は 302℃ あった。

#### 【0057】

上記ポリマーを、紡糸温度 228℃ で、スリット幅 0.15 mm の紡糸孔ダブル C 320 個有する紡糸口金から吐出量 800 g/min.、紡糸速度 1000 m/min. で熔融紡糸し、空気を環状に吹き付けて冷却した後未延伸糸としてケンスに引き取った。紡糸時粘度低下率は 5% であり、糸切れは、0.0 回/トンであった。

#### 【0058】

この未延伸糸を 40℃ で予熱後、82℃ で 4.07 倍に延伸した。延伸時のローラー巻きは、0.0 回/トンで良好であった。次に、この延伸トウをスチームにより 85℃ に加熱しながらクリンパー（ニップ圧 2.2 Kg/cm<sup>2</sup>、スタッフィング圧 0.5 Kg/cm<sup>2</sup>）に導入して捲縮を付与した。

#### 【0059】

捲縮トウは、130℃ の熱風処理機で乾燥・熱処理を行ない、油剤付与後、長さ 51 mm にカットし 6.8 d のステープル・ファイバーを得た。

#### 【0060】

得られたステープル・ファイバーは、120℃ における熱収縮率が 3.5%、引張強度が 3.8 g/d 以上、伸度が 48.2%、捲縮数が 8.2 ケ/25 mm であった。

#### 【0061】

このステープル・ファイバーのカード通過性は良好であり、ニードルパンチ・熱処理後の不織布としての特性も満足のいくものであった。

#### 【0062】

##### 【発明の効果】

本発明によれば、実用に耐える優れた熱収縮特性、引張強度、捲縮特性を有す

るポリ乳酸組成物ステープル・ファイバーを得ることができる。すなわち、耐熱性に優れ、熱劣化による紡糸性の低下がなく物性に優れたポリ乳酸組成物ステープル・ファイバーを得ることができる。本発明のポリ乳酸組成物ステープル・ファイバーを用いた編織物や不織布は、衣料・生活資材・農園芸資材・土木資材・衛生材料などとして使用することが可能である。

【書類名】要約書

【要約】

【課題】生産性に優れかつ実用に供することのできるポリ乳酸組成物ステープル・ファイバーを提供する。

【解決手段】主としてポリ乳酸組成物からなる繊維であって、原料となるポリ乳酸組成物が、L体が95%以上であり、相対粘度が2.7～3.9であり、モノマー量が0.5重量%以下であり、Sn（錫）の含有量が30ppm以下であり、直鎖状のポリ乳酸組成物であるステープル・ファイバー、該ポリ乳酸組成物を用い、600m/min.～1200m/min.で紡糸した後、3.0～5.0倍に延伸し、110～150℃で熱処理することを特徴とするこれらのステープル・ファイバーの製造方法。

【選択図】なし





## **VERIFICATION OF TRANSLATION**

I, Ikuo HIGASHI, of 8-10, Toranomom 2-chome, Minato-ku, Tokyo, Japan, am the translator of the documents attached and I state that the following is a true translation to the best of my knowledge and belief of Japanese Patent Application No. 11-205838.

Dated this on April 30, 2002

Signature of translator

A handwritten signature in black ink, appearing to be 'Ikuo Higashi', written over a horizontal line.



[Application Number] JPh11-205838

[Name of Document] Request for Patent

[Reference Number] P110721-03

[Date of Filing] July 21, Heisei 11 (1999)

[Addressee] Commissioner

[International patent classification] D01F 6/92

[Inventor]

[Address] c/o Kanebo Gosen, Limited, 1-2-2 Umeda  
Kita-ku Osaka-shi

[Name] YOSHIDA Hiroharu

[Inventor]

[Address] c/o Kanebo Gosen, Limited, 4-1, Kanebo-  
cho, Hofu-shi, Yamaguchi-ken

[Name] KAJIYAMA hiroshi

[Applicant]

[Identification Number] 000000952

[Name] Kanebo, Limited

[Representative] HOASHI Takashi

[TEL Number] 03-5446-3576

[Indication of Fee]

[Prepayment Registration Number] 010205

[Amount of Payment] ¥21,000

[List of Articles Filed]

[Title of Article] Specification 1

[Title of Article] Abstract 1

[Proof Requirement] Necessary

[Title of the Document] SPECIFICATION

[Title of the Invention] STAPLE FIBER OF POLYLACTIC ACID  
COMPOSITION AND PROCESSES FOR PRODUCING THEREOF

[Claims]

[Claim 1] A staple fiber being a fiber mainly comprising a linear polylactic acid composition, and having an L-isomer content of 95% or more, and a relative viscosity of 2.7 to 3.9, a monomer content of 0.5% by weight or less and an Sn (tin) content of 30 ppm or less.

[Claim 2] A staple fiber being a fiber mainly comprising a linear polylactic acid composition, an L-isomer content of 95% or more, a weight-average molecular weight Mw of 120,000 to 220,000 and a number-average molecular weight Mn of 60,000 to 110,000, and a monomer content of 0.5% by weight or less and an Sn (tin) content of 30 ppm or less as a polylactic acid composition.

[Claim 3] A staple fiber according to claim 1 or 2 being a staple fiber mainly comprising a polylactic acid composition having a tensile strength of 3.0 g/d or more, an elongation of 80% or less, a heat contraction ratio at 120°C of 5.0% or less and a number of crimps of 4 to 18 crimps/25 mm.

[Claim 4] A process for producing a staple fiber of

polylactic acid using the polylactic acid composition according to claim 1 or 2 for producing the staple fiber according to claim 3, comprising the steps of performing spinning at a spinning speed of 600 to 1,200 m/min, performing drawing by a draw magnification factor of 3.0 to 5.0 and performing heat treatment at 110 to 150°C.

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Technical Field to which the Invention Pertains]

The present invention relates to a staple fiber mainly comprising a polylactic acid composition, and processes for producing thereof.

[0002]

[Prior Art]

Conventionally, a staple fiber comprising polylactic acid composition and process for producing thereof have been disclosed, but most of them belong to laboratory level technologies, and conditions for industrial production have hardly been made clear yet.

[0003]

However, in the case of a fiber comprising, for example, a polylactic acid composition, particularly, a staple fiber, investigations of an L-isomer in polylactic acid as a starting material, prescription of the degree of polymerization of the polymer, a monomer content,

catalyst and molecular structure as well as heat contraction properties of the staple fiber are very important factors for practical productions and applications.

[0004]

Although Japanese Patent Application Laid-Open No. 6-212511 and 7-11515 have disclosed simple spinning and drawing methods of poly-L-lactic acid having a melt-flow rate (MFR) of 8, and viscosity characteristics of the polymer during melt-spinning of aliphatic polyester, various conditions required for practical production sites have hardly been made clear. Therefore, it has been practically impossible to obtain a polylactic acid composition staple fiber capable of practical applications.

[0005]

[Problems to be Solved by the Invention]

An object of the present invention is to provide a staple fiber of a polylactic acid composition being excellent in productivity and capable of practical applications by using a polylactic acid composition having specific properties. In particular, the present invention provides a polylactic acid staple fiber having good heat contraction property, tensile strength and crimp property as well as processing stability, and

processes for producing thereof.

[0006]

[Means of Solving the Problems]

The present invention has been made for solving the foregoing problems and the above object can be achieved by providing a staple fiber being a fiber mainly comprising a linear polylactic acid composition, and having an L-isomer content of 95% or more, and a relative viscosity of 2.7 to 3.9, a monomer content of 0.5% by weight or less and an Sn (tin) content of 30 ppm or less;

A staple fiber being a fiber mainly comprising a linear polylactic acid composition, an L-isomer content of 95% or more, a weight average molecular weight Mw of 120,000 to 220,000 and a number average molecular weight Mn of 60,000 to 110,000, and a monomer content of 0.5% by weight or less and an Sn (tin) content of 30 ppm or less as a polylactic acid composition; the staple fiber being a staple fiber mainly comprising a polylactic acid composition having a tensile strength of 3.0 g/d or more, an elongation of 80% or less, a heat contraction ratio at 120°C of 5.0% or less and a number of crimps of 4 to 18 crimps/25 mm; and a process for producing a staple fiber using the polylactic acid composition according to claim 1 or 2 for producing the staple fiber according to claim 3, comprising the steps of performing spinning at

a spinning speed of 600 to 1,200 m/min, performing drawing by a draw magnification factor of 3.0 to 5.0 and performing heat treatment at 110 to 150°C.

[0007]

The present invention will be described in detail hereinafter. The polylactic acid composition used for the present invention is obtained by using L-lactic acid, D-lactic acid, or L-lactide or D-lactide which are dimers of lactic acid, or mesolactide as a raw material, and it is important that the polylactic acid is one comprising 95% or more of L-isomer, but preferably 98% or more. This is because when the proportion of D-isomer is increased, a polylactic acid becomes to have a non-crystalline structure and oriented crystallization does not proceed during a spinning and drawing process, resulting in poor physical properties of fibers to be obtained. In particular, the tenacity is greatly reduced while the boil-off shrinkage becomes too great, and therefore, such a polylactic acid cannot be practically used.

[0008]

The polylactic acid composition employed for the invention has the relative viscosity ( $\eta_{rel}$ ) of 2.7 to 3.9. If the relative viscosity is lower than the range, the heat resistance of a polymer is deteriorated to make it impossible to obtain a sufficiently high tensile strength and to the contrary, if it is high, the spinning temperature has to be increased to result in considerable



thermal deterioration at the time of spinning.  
Accordingly, a preferable lower limit is 2.9. A  
preferable upper limit is 3.6.

[0009]

The decrease ratio of the relative viscosity during spinning is more desirable to be lower, and the decrease rate is preferably 7% or less. That is because if it is 7% or less, decomposition of a polymer at the time of spinning scarcely takes place and no yarn breakage occurs at the time of spinning to result in a good spinning property and a tensile strength in the drawing step can be increased.

[0010]

The polylactic acid composition to be employed for the invention has the weight-average molecular weight  $M_w$  of 120,000 to 220,000 and the number-average molecular weight  $M_n$  of 60,000 to 110,000. This is because, if the molecular weights are within these ranges, sufficiently high tensile strength can be provided, whereas if the molecular weight is out of these ranges, the molecular weight significantly decreases at the time of spinning to make it impossible to obtain a sufficiently high tensile strength.

[0011]

The polylactic acid composition to be employed for

the invention has a monomer content of 0.5% by weight or less, preferably 0.3% by weight or less, and especially preferably 0.2% by weight or less. The monomer referred as to in the invention is a component having a molecular weight of 1,000 or less calculated by GPC analysis which will be described later. If the monomer content exceeds 0.5% by weight, the workability is considerably decreased. That is supposedly attributed to that the monomer component is decomposed by heat to result in decrease of heat resistance of the polylactic acid composition.

[0012]

In order to decrease the monomer content in the polylactic acid composition, those to be carried out are a method for removing an unreacted monomer by vacuum evacuation of a reaction tank immediately before completion of the polymerization reaction; a method for washing polymerized chips with a proper liquid; a method for carrying out solid-state polymerization, and the like.

[0013]

The polylactic acid composition to be employed for the invention is necessary to have the Sn (tin) content of 30 ppm or less in the polymer and preferably 20 ppm or less. Although an Sn-based catalyst is used as a polymerization catalyst for polylactic acid, if Sn exists

in exceeding 30 ppm, depolymerization takes place at the time of spinning and the filtration pressure of a spinneret increases within a short time to result in considerable deterioration of the spinning processibility.

[0014]

In order to suppress the Sn (tin) content, the use amount at the time of polymerization may be decreased or a chip may be washed with a proper liquid.

[0015]

It is important that a polylactic acid composition to be employed in the invention has a linear polymer structure. That is, it scarcely has a branched structure. In the ideas ever proposed, a slight amount of a branching agent has been added at the time of polymerization of polylactic acid for the purpose to improve the melt viscosity and the polymerization degree. However, in the case of production of a polylactic acid fiber, inventors of the invention have found that the branched structure of a raw material resin causes a rather significantly negative effect on the spinning workability as compared with a common polyester fiber. That is, polylactic acid having a branched structure even if slightly is problematically inferior in workability at the time of spinning and weak in tensile strength as

compared with those having no branched structure.

[0016]

In order to eliminate the branched structure, it is better to use no trivalent or tetravalent alcohol and carboxylic acid at all and even if using components having such structures because of any other reasons, it is important to suppress the use to the minimum necessary limit so as to avoid the effect on the spinning workability.

[0017]

A polylactic acid to be employed in the present invention preferably has a TG (5%), a temperature for reducing the polymer weight by 5%, of 300°C or higher. This is because, when TG (5%) becomes higher, heat degradation in the manufacture and processing of the fiber can be prevented.

[0018]

Though conventional materials other than polylactic acid may be used as raw materials in the polylactic acid staple fiber according to the present invention, the materials are preferably biodegradable resin materials such as a biodegradable polyester in manufacturing the biodegradable staple fiber.

[0019]

The staple fiber of the polylactic acid composition

according to the present invention can be manufactured by melt-spinning the polylactic acid composition by a conventional method, spinning under the conditions described hereinafter, and performing a mechanical crimp processing followed by heat treatment and cutting.

[0020]

The melt spinning temperature is preferably 215 to 250°C. Melt-extrusion is facilitated at a temperature of 215°C or higher, while a temperature of 250°C or lower can remarkably suppress decomposition to enable a staple fiber with a high tensile strength.

[0021]

The yarns after melt-spinning are cooled for forming a given oriented crystallization, and are housed in a can as non-drawn yarns at a speed of 600 to 1,200 m/min. Reeling becomes difficult at a speed of less than 600 m/min due to insufficient tensile strength of the yarn, while a speed of 1,200 m/min makes housing in the can difficult because the spinning speed is too high. The speed is preferably 900 to 1,100 m/min.

[0022]

The non-drawn yarn is drawn at a draw temperature of 50 to 98°C and a draw magnification factor of 3.0 to 5.0, preferably 3.5 to 4.5, in one or two steps. A draw magnification factor of less than 3.0 is not practical

since the elongation percentage becomes too high. The elongation percentage is reduced and mechanical load is increased while reducing productivity in the draw step, when the draw magnification factor exceeds 5.0.

Since the draw magnification factor differs depending on the spinning speed and required performance of the staple fiber, it is set so that a fiber having a tensile strength of 3.0 g/d or more and an elongation of 80% or less can be obtained.

[0023]

The heat treatment may be applied before or after the crimp process. The heat treatment temperature is 110 to 150°C, preferably 120 to 140°C, in order to obtain a heat contraction ratio of 5.0% or lower at 120°C.

[0024]

The heat contraction ratio of the staple fiber of the polylactic acid composition according to the present invention at 120°C is preferably 5.0% or less, more preferably 3.0% or less. When the heat contraction ratio at 120°C is 5.0% or less, the staple fiber becomes suitable for practical applications because the textile hardly contracts during heat-processing and dying while suppressing the change of feeling when the fiber is formed into a spun yarn and processed into a woven or knit fabric. When the fiber is used for a staple non-woven fabric by

a dry or wet process, the fiber may be used irrespective of the heat-molding temperature.

[0025]

The staple fiber of the polylactic acid composition according to the present invention preferably has a tensile strength of 3.0 g/d or more, more preferably 4.0 g/d or more. A tensile strength of 3.0 g/d or more is preferable because no troubles are encountered during the processing steps with a sufficient strength of the final products, thereby excluding troubles in the practical use.

[0026]

The elongation is preferably 80% or less, more preferably 60% or less from the practical side.

[0027]

A crimp number of the staple fiber of the polylactic acid composition according to the present invention is preferably 4 to 18 crimps/25 mm, more preferably 6 to 15 crimps/25 mm. Open parts are hardly generated in the card process when the crimp number is 4 crimps/ 25 mm or more, and generation of nep is suppressed when the crimp number is 18 crimps/25 mm or less.

[0028]

When the staple fiber is endowed with the crimps by a stuffing box method, the foregoing crimp number can

be attained by allowing the staple fiber to pass through a crimper with a nip pressure of 2.0 to 4.0 kg/cm<sup>2</sup> and a press-in pressure of 0.3 to 1.0 kg/cm<sup>2</sup> after the tow before entering the crimper is pre-heated at 40 to 100° C.

[0029]

Heat treatments before and after the crimp process are applied at 120 to 140° C for adjusting a target heat contraction ratio to 5.0% or less.

[0030]

Oil is coated to the fiber before or after the dyeing step, and the fiber is finally formed into a staple fiber by cutting with a cutter. The staple fiber thus obtained is excellent in productivity while having a good heat-contraction property, tensile strength and crimp characteristics suitable for practical uses while being excellent in processing stability.

[0031]

A linear density of the monofilament of the staple fiber is usually 0.5d to 20d.

[0032]

The staple fiber according to the present invention is processed into woven or knit fabrics by a spinning process known in the art, or is used as a staple non-woven fabric through a dry or wet process.

[0033]



[Example]

The present invention will be described hereinafter with reference to examples. Analysis methods of polymer physical properties and measuring methods of fiber properties will be described at first.

[0034]

<Molecular weight and monomer content>

A sample was dissolved in chloroform to be at 10 mg/mL. Using chloroform as a solvent, Mw and Mn were measured by GPC analysis. An RI was employed as a detector and polystyrene was used as a molecular weight-standardized substance.

Also the monomer content (weight %) in a polymer was calculated based on the ratio of a molecular weight with 1,000 or less.

[0035]

(Relative viscosity  $\eta_{rel}$ )

A sample was dissolved in a solvent mixture of phenol/tetrachloroethane 60/40(weight ratio) to be 1 g/dL, and the relative viscosity was measured at 20°C using an Ubbelohde viscosity tube.

[0036]

(Sn content, (ppm))

A sample in an amount of 0.5g was wet-ashing by sulfuric acid/nitric acid. The resulting ash was

diluted with water to be a 50 mL of solution and subjected to ICP emission spectrophotometry.

[0037]

(Heat stability)

Using TG/DTA 220U manufactured by Seiko Instruments Inc., the temperature at which 5% by weight of a polymer was decreased was measured as TG (5%).

[0038]

(Measurement of tensile strength)

Using a tensile strength testing apparatus manufactured by Shimizu Corporation, a tensile strength test was carried out with a sample length of 20 mm and at a speed of 20 mm/min and the breaking tenacity was defined as tensile strength and elongation at break.

[0039]

(Measurement of heat contraction ratio)

An initial length (initial sample length) was measured by applying an initial load of 2 mg/d to a sample with a length of 25 mm, and then the length after treating the sample at 120°C for 15 minutes with a hot-air dryer was measured. The heat contraction ratio was determined from the following equation:

$$\text{Heat contraction ratio (\%)} = \left[ \frac{(\text{initial sample length} - \text{sample length after contraction})}{\text{initial sample length}} \right] \times 100$$

[0040]

(Rate of decrease of viscosity during spinning)

The relative viscosity ( $\eta_{rel}$ ) of a filament coming out a spinneret was measured and calculated according to the following equation. The staying duration of a melt polymer in the example was about 5 minutes. The rate of decrease of viscosity during spinning (%) = {(polymer's relative viscosity - filament's relative viscosity)/polymer's relative viscosity}  $\times$  100

[0041]

Example 1

A polylactic acid was obtained by polymerization by a standard method using L-lactide and D-lactide in a proportion of 98.7% and 1.3% and tin octylate as a polymerization catalyst. The polymer obtained had a relative viscosity of 3.02, molecular weights  $M_w$  and  $M_n$  of  $14.6 \times 10^4$  and  $7.2 \times 10^4$ , a monomer content of 0.27% by weight and an Sn content of 18 ppm with a heat stability temperature TG (5%) of 318°C.

[0042]

The polymer was melt-spun at a spinning temperature of 230°C with an extrusion rate of 715 g/min and spinning speed of 1,050 m/min from a spinneret having 1,420 spinning holes with a diameter of 0.27 mm. After cooling by annular air in an annular manner, the yarn was pulled

into a can as non-drawn yarns. The rate of decrease of viscosity during spinning was 3%, and yarn breakage occurred 0.73 times/ton.

[0043]

After pre-heating the non-drawn yarn at 40°C, it was drawn at 85°C by a draw magnification factor of 3.96, and the drawn yarn was heat-treated at 110°C by applying an tension. Reeling on the roller during drawing showed a good result of 0.24 times/ton.

[0044]

Crimps were given to the drawn tow by introducing into a crimper (a nip pressure of 2.5 kg/cm<sup>2</sup> and staffing pressure of 0.5 kg/cm<sup>2</sup>) while heating at 85°C. The crimped tow was subjected to a drying and heat treatment at 130°C with a hot-air dryer and, after coating the yarn with oil, it was cut into a length of 38 mm to obtain a stable fiber with a liner density of 1d. The staple fiber obtained had a heat contraction ratio of 2.7% at 120°C, tensile strength of 4.5 g/d or more, elongation of 45.4% and a crimp number of 10.6 crimps/25 mm. The spinning ability of this staple fiber was good, obtaining a spun yarn having good thermal characteristics and tensile strength. This staple fiber is mainly used for mixed spinning with cotton.

[0045]

### Comparative Example 1

A polylactic acid was obtained by polymerization by a standard method using L-lactide and D-lactide in a proportion of 99.0% and 1.0% and tin octylate as a polymerization catalyst and trimellitic acid of 0.1 mol % as a cross-linking agent.

[0046]

The polymer obtained had a relative viscosity of 3.04, a molecular weight  $M_w$  of  $14.8 \times 10^4$  and a molecular weight  $M_n$  of  $7.6 \times 10^4$ , a monomer content of 0.26% by weight and an Sn content of 19 ppm with a heat stability TG (5%) of 315°C.

[0047]

A non-drawn yarn was reeled from the polymer under the same conditions as in Example 1. Though the rate of decrease of viscosity during spinning was 6%, yarn breakage was 2.43 times/ton with poor spinning ability.

[0048]

The non-drawn yarn was drawn under the same conditions as in Example 1. Reeling on the roller during drawing was as poor as 1.21 times/ton.

[0049]

### Example 2

A polylactic acid was obtained by polymerization by a standard method using L-lactide and D-lactide in a

proportion of 97.8% and 2.2% and tin octylate as a polymerization catalyst.

The polymer obtained had a relative viscosity of 2.93, a molecular weight  $M_w$  of  $12.5 \times 10^4$  and a molecular weight  $M_n$  of  $6.6 \times 10^4$ , a monomer content of 0.26% by weight and an Sn content of 26 ppm with a heat stability TG (5%) of 317° C.

[0050]

The polymer was melt-spun at a spinning temperature of 230° C with an extrusion rate of 800 g/min and spinning speed of 950 m/min from a spinneret having 820 spinning holes with a diameter of 0.40 mm. After cooling by blowing air in annular manner, the yarn was pulled into a can as non-drawn yarns. The rate of decrease of viscosity during spinning was 5%, and yarn breakage occurred 0.22 times/ton.

[0051]

After pre-heating the non-drawn yarns at 40° C, they were drawn at 82° C by a draw magnification factor of 3.74. Reeling on the roller during drawing showed a good result of 0.0 times/ton.

[0052]

Crimps were given to the drawn tow by introducing into a crimper (a nip pressure of  $2.8 \text{ kg/cm}^2$  and staffing pressure of  $0.6 \text{ kg/cm}^2$ ) while heating at 85° C.

[0053]

The crimped tow was subjected to a drying and heat treatment at 135°C with a hot-air dryer and, after coating the yarns with oil, they were cut into a length of 51 mm and bias length of 76 mm to obtain a stable fiber with a liner density of 3.0d. The staple fiber obtained had a heat contraction ratio at 120°C of 1.7%, tensile strength of 3.4 g/d or more, elongation of 58.4% and crimp number of 10.9 crimps/25 mm.

[0054]

This staple fiber was spun by mixing with wool. Thermal characteristics and tensile strength of the spun yarn were satisfactory, and could dye at a temperature comparable to polyesters.

[0055]

This staple fiber is carded to use as a material of the nonwoven fabric after a needle punch and heat treatment.

[0056]

### Example 3

A polylactic acid was obtained by polymerization by a standard method using 96.8% of L-lactide and 3.2% of D-lactide as starting materials, and tin octylate as a polymerization catalyst.

The polymer obtained had a relative viscosity of

2.96, a molecular weight  $M_w$  of  $13.8 \times 10^4$  and a molecular weight  $M_n$  of  $6.8 \times 10^4$ , monomer content of 0.47% by weight and Sn content of 19 ppm with a heat stability TG (5%) of 302° C.

[0057]

The polymer was melt-spun at a spinning temperature of 228° C with an extrusion rate of 800 g/min and spinning speed of 1,000 m/min from a spinneret having 820 double C spinning holes with a slit width of 0.15 mm. After cooling by blowing annular air, the yarn was pulled into a can as non-drawn yarns. The rate of decrease of viscosity during spinning was 5%, and yarn breakage occurred 0.0 times/ton.

[0058]

After pre-heating the non-drawn yarns at 40° C, they were drawn at 82° C by a draw magnification factor of 4.07. Reeling on the roller during drawing showed a good result of 0.0 times/ton.

Crimps were given to the drawn tow by introducing into a crimper (a nip pressure of 2.2 kg/cm<sup>2</sup> and staffing pressure of 0.5 kg/cm<sup>2</sup>) while heating at 85° C.

[0059]

The crimped tow was subjected to a drying and heat treatment at 130° C with a hot-air dryer and, after coating the yarns with oil, they were cut into a length of 51 mm



to obtain a stable fiber with a liner density of 6.8d.

[0060]

The staple fiber obtained had a heat contraction ratio at 120°C of 3.5%, tensile strength of 3.8 g/d or more, elongation of 48.2% and crimp number of 8.2 crimps/25 mm.

[0061]

This staple fiber could favorably pass through a card machine, and characteristics as a nonwoven fabric was satisfactory after a needle punch and heat treatment.

[0062]

[Effects of the Invention]

A staple fiber of the polylactic acid composition having practically applicable heat contraction characteristics, tensile strength and crimp characteristics can be obtained in the present invention. In other words, a staple fiber of a polylactic acid composition excellent in heat resistance and physical properties without decreasing spinning ability can be obtained. Woven and knit textiles and nonwoven fabrics using the staple fiber of the polylactic acid composition according to the present invention can be used for clothes as well as domestic, agricultural and gardening, civil engineering and hygiene materials.

[Title of the Document]      ABSTRACT

[Abstract]

[Purpose]    To provide a staple fiber of a polylactic acid composition excellent in productivity and applicable for practical uses.

[Means of Solution]

The present invention provides a staple fiber mainly comprising a linear polylactic acid composition as a raw material having an L-isomer content of 95% or more and a relative viscosity of 2.7 to 3.9, monomer content of 0.5% by weight or less and Sn (tin) content of 30 ppm or less, and processes for producing the staple fiber using the polylactic acid composition comprising the steps of spinning at a spinning speed of 600 to 1,200 m/min, drawing by a draw magnification factor of 3.0 to 5.0 and heat-treating at 110 to 150°C.

[Selected Drawing]    None